

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-153212

(43)Date of publication of application : 10.06.1997

(51)Int.Cl. G11B 5/70  
B32B 27/00  
B32B 27/18

(21)Application number : 07-312606

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 30.11.1995

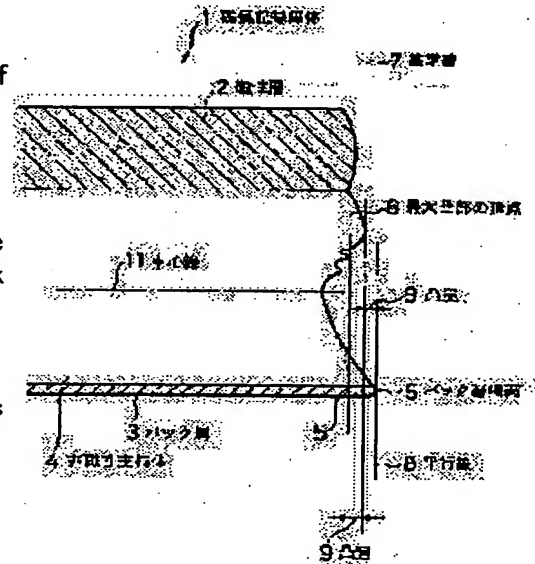
(72)Inventor : MURAO NAOTO  
TAKAHASHI MASATOSHI  
ASADA MITSUYOSHI  
NAKAMIGAWA JIYUNICHI  
KOBAYASHI NOBUYUKI

## (54) TAPE-LIKE MAGNETIC RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a magnetic recording medium having excellent traveling durability by specifying the end face shape of a back layer and the Young's modulus in the transverse direction of a back layer, thereby improving the chipping property of the back layer and lessening the powder fall onto the surface of a magnetic layer.

**SOLUTION:** The magnetic recording medium 1 is constituted by depositing the magnetic layer 2 on one surface of a nonmagnetic base 4 and the back layer 3 on another surface. The end face 5 of the back of layer at a slit section is so formed as not to project as shown by a dotted line from a reference line 7 in contact with the max. projecting part vertex 6 of the nonmagnetic base 4 (a solid line is heretofore). The Young's modulus in the transverse direction of the back layer 3 is controlled to  $\geq 600\text{kg/mm}^2$  and the Young's modulus in the transverse direction of the nonmagnetic base to  $\geq 850\text{kg/mm}^2$ . As a result, the magnetic recording medium which is decreased in the frequencies of the powder fall onto the surface of the magnetic layer, the surface-to-surface clogging of the magnetic head and the magnetic layer surface, etc., and is drastically decreased in drop-cuts is obtd.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-153212

(43)公開日 平成9年(1997)6月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B	5/70		G 1 1 B 5/70	
B 3 2 B	27/00		B 3 2 B 27/00	Z
	27/18		27/18	H

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 13 頁)

(21)出願番号	特願平7-312606	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成7年(1995)11月30日	(72)発明者	村尾 直人 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内
		(72)発明者	高橋 昌敏 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内
		(72)発明者	浅田 順義 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内
		(74)代理人	弁理士 萩野 平 (外3名)

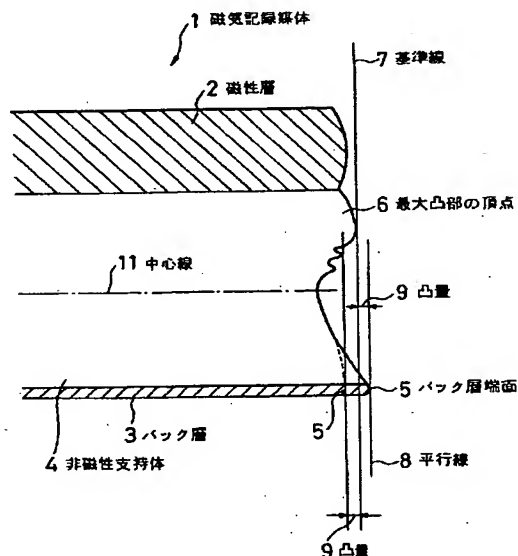
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 テープ状磁気記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 バック層の削れ性を改善することにより、磁性層表面への粉落ち及び磁気ヘッドと磁性層表面との間の目詰まり等の頻度が減少され、その結果ドロップアウト等が極端に少ない磁気記録媒体を提供すること。

【解決手段】 非磁性支持体4の一面上に強磁性粉末を結合剤に分散させた磁性層2を設け、他方の面上にバック層3を設け、長手方向にスリットされて得られる磁気記録媒体1において、スリット断面の非磁性支持体最大凸部の頂点6から垂直方向に引かれた基準線7より前記バック層端面が、飛び出していないことを特徴とするテープ状磁気記録媒体。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体の一面上に強磁性粉末を結合剤に分散させた磁性層を設け、他方の面上にバック層を設け、長手方向にスリットされて得られる磁気記録媒体において、スリット断面の非磁性支持体最大凸部の頂点から垂直方向に引かれた線より前記バック層端面が、飛び出していないことを特徴とするテープ状磁気記録媒体。

【請求項2】 前記バック層の幅方向のヤング率が600Kg/mm<sup>2</sup>以上であり、かつ前記非磁性支持体の幅方向のヤング率が850Kg/mm<sup>2</sup>以上であることを特徴とする請求項1に記載のテープ状磁気記録媒体。

【請求項3】 前記バック層のRaが3.0nm以上8.0nm未満であることを特徴とする請求項1に記載のテープ状磁気記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は磁気記録媒体、特に非磁性支持体上に磁性層を塗布して長手方向にスリットしたテープ状の磁気記録媒体、更に詳しくは幅方向のヤング率が高い非磁性支持体を有しデジタル信号を高密度で記録再生するVTRの磁気記録媒体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】一般に磁気記録媒体としては、強磁性粉末を結合剤（バインダー）中に分散させた磁性層を非磁性支持体上に設けた磁気記録媒体が用いられている。特に、テープ状の磁気記録媒体は、強磁性粉末を結合剤、添加剤、有機溶剤とともに混合分散して磁性塗布液をつくり、この磁性塗布液を非磁性支持体上に塗布した後、乾燥して幅の広い磁気記録媒体（原反）をつくり、これをスリッター装置を用いて8mm、1/2インチ、1インチ等の所要の幅に裁断することにより製造されている。

【0003】その裁断のやり方は、例えば図2に示すように磁気記録媒体原反13を多数の上刃14と下刃15を向かい合わせて構成したスリッター12により所要の幅に裁断し、得られたテープ状の磁気記録媒体1をガイドローラ16を経てパンケーキ17で巻き取るという方式が取られている。

【0004】磁気記録媒体としては、非磁性支持体の裏面にバック層を設けたものが知られている。このような磁気記録媒体を上記の裁断によりえられた断面を拡大し模式的に示した図を図1に示す。磁気記録媒体1は、非磁性支持体4の一方の面に磁性層2を他方の面にバック層3をそれぞれ担持したものである。磁気記録媒体のスリット断面は、バック層端面5が非磁性支持体4の最大凸部の頂点6よりも突出している。

【0005】ところで、近年、デジタル化により記録される情報量が飛躍的に増大したため、磁性層には長軸長

の短い磁性体を使用し、スペーシングロスを低減するために表面突起数を低減させて単位面積当たりの記録容量を向上させ、さらに磁気記録媒体そのものの厚みを薄くすることで単位体積当たりの記録容量を向上させている。磁性層の表面突起数の低減のために、バック層の突起数を低減させ、平滑化による走行耐久性の劣化防止のために、バック層のヤング率を向上させている。また磁気記録媒体の薄層化に伴う、ヘッド当たり不良、エッジ折れ等の改善のために幅方向のヤング率が高い非磁性支持体が使用されている。

【0006】平滑で高いヤング率のバック層を有し、幅方向のヤング率が高い非磁性支持体からなるテープ状磁気記録媒体では、スリット断面の形状、即ちバック層端面の突出が上述のように特に顕著である。

【0007】しかし、上記スリット断面形状を持つ磁気記録媒体は、該バック層端面の突出が、記録再生の繰り返しにより、VTR内のフランジ付きガイドローラにより削られ、磁性層表面への粉落ち及び磁気ヘッドと磁性層表面との間の目詰まり等を生じ、その結果ドロップアウト等が頻繁に現れるという問題点があった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題を解決し、バック層の削れ性を改善することにより、磁性層表面への粉落ち及び磁気ヘッドと磁性層表面との間の目詰まり等の頻度が減少され、その結果ドロップアウト等が極端に少ない磁気記録媒体を提供することを目的としている。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、スリット断面における非磁性支持体の最大凸部よりもバック層が突出していないほど、VTR内のフランジ付きガイドローラによるバック層の削れが少なくなることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。即ち、本発明は、非磁性支持体の一面上に強磁性粉末を結合剤に分散させた磁性層を設け、他方の面上にバック層を設け、長手方向にスリットされて得られる磁気記録媒体において、スリット断面の非磁性支持体最大凸部の頂点から垂直方向に引かれた線より前記バック層端面が、飛び出していないことを特徴とするテープ状磁気記録媒体である。

【0010】本発明を図1にて詳細に説明する。本発明は、バック層端面5が非磁性支持体4の最大凸部6に接する垂線である基準線7に対し、バック層端面5が点線で示したように基準線7から飛び出していないことである。言い換えれば、従来の実線で示したバック層端面5は基準線7と交差し飛び出しているが、本発明ではバック層端面5は紙面に対し基準線7の左側もしくは基準線上に存在するものである。ここで、端面5の接線でかつ基準線7と平行な平行線8と基準線との距離を凸量9とし、従来のように端面5が最大凸部の頂点より出て平行

線8が該頂点6と交わらない場合をプラス、本発明のように平行線8が該凸部10と交わる場合をマイナスと定義する。

【0011】本発明においては、凸量はマイナスから0に制御されるが、通常、 $-0.6 \sim 0$ 、好ましくは $-0.6 \sim -0.1 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $-0.4 \sim -0.2 \mu\text{m}$ の範囲である。凸量がプラスであると、バック層端面がVTRのフランジ付きガイドローラーとの接触によるバック層の削れが著しく、バック層の粉落ちが多くなり、その結果、磁気記録媒体の走行経路及び磁性層表面を汚したり、磁性層と磁気ヘッドとの間に目詰まり等が生じる。これらの汚れや目詰まりは、先述のようにドロップアウト等の原因となる。本発明のように凸量を上記範囲とすることにより、これら汚れや目詰まりを効果的に防止することができる。

【0012】また、本発明はバック層の幅方向のヤング率が $600 \text{ Kg/mm}^2$ 以上という条件で上記凸量を満足することができるので、バック層の表面性をも良好に維持することができ、高出力が得られるものである。一方、従来では、上記ヤング率とすると上述のように走行耐久性が得られなかったのである。本発明のバック層の幅方向のヤング率は、好ましくは $600 \sim 1100 \text{ Kg/mm}^2$ 、更に好ましくは $800 \sim 1100 \text{ Kg/mm}^2$ に制御されるとよい。

【0013】バック層の幅方向のヤング率が、 $600 \text{ Kg/mm}^2$ 未満では、繰り返し走行による摩擦抵抗の増加が著しく、繰り返しによる走行性が悪くなるという問題が生じたり、フランジ付きガイドローラーとの接触によるバック層の粉落ちが多くなり、ドロップアウト等の原因になる。また、本発明は、幅方向のヤング率が $850 \text{ Kg/mm}^2$ 以上、好ましくは $900 \sim 1300 \text{ Kg/mm}^2$ 、更に好ましくは $1100 \sim 1300 \text{ Kg/mm}^2$ である非磁性支持体を用いることにより、ヘッド当たりを改善し、エッジ折れの発生を防止することができる。

【0014】また、本発明において、前記バック層のRa、即ち、中心線表面粗さを $3.0 \text{ nm}$ 以上 $8.0 \text{ nm}$ 未満、好ましくは $3.0 \mu\text{m}$ 以上 $6.0 \mu\text{m}$ 未満、更に好ましくは $4.0 \mu\text{m}$ 以上 $5.0 \mu\text{m}$ 未満に制御することにより、バック層成分の磁性層への転写を防止し、スペーシングロスによる出力低下を防止することができる。Raが $8.0 \text{ nm}$ 以上では該出力の低下を招き、Raが $3.0 \text{ nm}$ 未満では磁性層へのバック層成分の転写の影響が出ることは無いが、摩擦抵抗が大きくなり、走行性が悪くなる。

【0015】本発明において、バック層の凸量およびヤング率を達成する手段としては、特に制限はないが、先述した図2に示すようなスリット装置を用いた裁断において、スリット速度、噛み合い深さ、上刃（雄刃）と下刃（雌刃）の周速比（上刃周速/下刃周速）、スリット

刃の連続使用時間や、バック層の組成、例えば、後述する結合剤、あるいは所望により添加される非磁性粉末、潤滑剤、分散剤等の各種添加剤の種類、量を選定すること、特に結合剤を選定することが挙げられる。

【0016】スリット速度としては速いほうが好ましいが、具体的には $200 \sim 800 \text{ m/分}$ の範囲が適当であり、好ましくは $300 \sim 600 \text{ m/分}$ 、より好ましくは $400 \sim 500 \text{ m/分}$ である。噛み合い深さとしては深いほうが好ましいが、具体的には $0.1 \sim 0.8 \text{ mm}$ の範囲が適当であり、好ましくは $0.25 \sim 0.7 \text{ mm}$ 、より好ましくは $0.4 \sim 0.5 \text{ mm}$ である。

【0017】上刃と下刃の周速比としては、具体的には $0 \sim 10$ の範囲が適当であり、好ましくは $0.5 \sim 8$ 、より好ましくは $3 \sim 6$ である。バック層の結合剤組成（硬化剤を含む）としては、硬化剤比率を選定することが好ましく、具体的には硬化剤はバック層全体の $2 \sim 30 \text{ wt\%}$ の範囲が適当であり、好ましくは $5 \sim 20 \text{ wt\%}$ 、より好ましくは $8 \sim 15 \text{ wt\%}$ である。

【0018】本発明におけるバック層を得るためには、前述した通り結合剤樹脂組成、添加剤組成及びそれらの配合量をコントロールし、さらにバック層の表面平滑化処理であるカレンダー処理条件をコントロールすることが重要である。その詳細は後述する。以下、本発明の磁気記録媒体を構成するものについて更に詳細に説明する。

【0019】本発明のテープ状磁気記録媒体は、非磁性支持体の一面に磁性層を他面にバック層を形成してなるものであれば、特にその層構成に制限はない。例えば、磁性層と非磁性支持体との間に非磁性層を設けたり、磁性層または非磁性層の間、バック層と非磁性支持体の間に下塗り層を設けてもよい。また、磁性層やバック層を多層構造にしてもよい。

【0020】本発明において、磁性層の厚さは、特に制限はないが、通常、 $0.05 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 3.5 \mu\text{m}$ の範囲であり、バック層は通常、 $0.3 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.4 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲である。本発明の磁性層は、強磁性粉末とそれを分散するための結合剤、所望により添加される種々の添加剤から構成される。添加剤としては、カーボンブラック、研磨剤、分散・分散助剤、潤滑剤、防霉剤、帯電防止剤、酸化防止剤等が挙げられる。即ち、バック層と磁性層は、結合剤、添加剤に関して基本的に同様の組成成分を用いることができる。ただし、磁性層とバック層とでその成分の種類、量を適宜選定することが重要である。また、カーボンブラックやアルミナ等の各種非磁性粉末を磁性層およびバック層で用いる場合は、その粒子サイズ、形状等も重要な因子となり得るから、適宜、それらを選定するとよい。

【0021】先ず、本発明の磁気記録媒体の非磁性支持体について説明する。本発明で使用する非磁性支持体

は、特に限定されないが、厚み $5\sim 10\mu\text{m}$ 程度、特に $6\sim 9\mu\text{m}$ 程度が好ましい。また、長手方向のヤング率は、 $400\sim 1200\text{Kg/mm}^2$ 、好ましくは $450\sim 1000\text{Kg/mm}^2$ の範囲である。

【0022】素材としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、セルローストリアセテート、セルロースダイアセテート等のセルロース誘導体、ポリ塩化ビニル等のビニル系樹脂類、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミド、ポリスルホン等のプラスチックが使用できるが、好ましくはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミドおよびポリイミド、特に好ましくは、ポリエチレンナフタレート(PEN)が使用される。これら支持体は塗布に先立って、コロナ放電処理、プラズマ処理、下塗処理、熱処理、除塵埃処理、金属蒸着処理、アルカリ処理を行ってもよい。これら支持体に関しては、例えば、西独特許3338854A明細書、特開昭59-116926号公報、米国特許4388368号明細書；三石幸夫著、「繊維と工業」31巻 p50～55、1975年などに記載されている。これら支持体の中心線平均表面粗さは、 $0.001\sim 0.5\mu\text{m}$ (カットオフ値 $0.25\text{mm}$ )が好ましい。

【0023】又、本発明におけるポリエチレンナフタレートは、エチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートホモポリマーを始め、エチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート繰り返し単位を70重量%以上含む共重合体、これらと他種ポリマーとの混合体(但し、PEN成分が70重量%以上を占める)の如く本質的にPENの性質を失わないポリエステル組成物を包含する。このPENはフィルム形成能を有するポリマーである。

【0024】本発明で使用するPENフィルムは未延伸フィルムを2軸配向させることによって、製造することができる。2軸配向は、例えば逐次2軸配向ではPENのガラス転移温度よりも高い温度、好ましくは $3\sim 10^\circ\text{C}$ 高い温度で1段目の延伸を行い、次いで1段目の延伸温度と同じ、ないし $10^\circ\text{C}$ 高い温度範囲で2段目の延伸を行う。延伸倍率は少なくとも1軸方向で2以上、更に好ましくは2.5以上とし、面積倍率で6倍以上さらには8倍以上とするのが好ましい。熱処理(ヒートセット)は $170^\circ\text{C}$ 以上、さらに好ましくは $190^\circ\text{C}$ 以上の温度で緊張下に行うのが好ましい。熱処理温度の上限は処理時間にもよるが、フィルムが安定した形状をとる温度であるのはいうまでもない。熱処理時間は数秒から数十秒、さらには $3\sim 30$ 秒間が好ましい。その後、さらに(ガラス転移温度から $10^\circ\text{C}$ 低い温度)～(溶融温度から $40^\circ\text{C}$ 低い温度)の範囲の条件で縦方向に1.05～2.5倍、横方向に1.05～2.5倍の逐次延伸を行い、再熱処理は(ガラス転移温度から $50^\circ\text{C}$ 低い温

度)～(溶融温度から $10^\circ\text{C}$ 低い温度)の範囲で行うのが好ましい。

【0025】本発明の磁性層で使用する強磁性粉末は、特に限定されないが、鉄、コバルトあるいはニッケルを含む強磁性金属粉末を用いるとその効果が顕著であって、 $\alpha\text{-Fe}$ 、Co、Ni、Fe-Co合金、Fe-Co-Ni合金、Fe-Co-Ni-P合金、Fe-Co-Ni-B合金、Fe-Ni-Zn合金、Ni-Co合金、Co-Ni-Fe合金、Fe-Al合金などの強磁性金属微粉末が好ましい。

【0026】これらの強磁性金属粉末の形状は特に制限はなく、通常は、針状、粒状、サイコロ状、米粒状および板状のものが使用される。粒子サイズは、針状の場合は、 $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\sim 0.3\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.10\sim 0.25\mu\text{m}$ の長軸長で、長軸長/短軸長は $2/1\sim 25/1$ 、好ましくは $3/1\sim 15/1$ 、特に好ましくは $4/1\sim 12/1$ であり、板状の場合は、板径は、 $0.02\sim 0.20\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.03\sim 0.10\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.04\sim 0.07\mu\text{m}$ で、板径/板厚は、 $1/1\sim 30/1$ 、好ましくは $2/1\sim 10/1$ 、特に好ましくは $2.5\sim 7/1$ である。

【0027】また、これらの強磁性金属粉末の比表面積(比表面積 $S_{\text{BET}}$ )は、 $47\sim 80\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $53\sim 70\text{m}^2/\text{g}$ 、抗磁力(Hc)は、 $1250\sim 2500\text{Oe}$ 、飽和磁化( $\sigma_s$ )は、 $100\sim 180\text{emu/g}$ 、好ましくは $110\sim 150\text{emu/g}$ である。含水率は、 $0.1\sim 2.0$ 重量%、pHは $3\sim 11$ (5g強磁性粉末/100g水)が好ましい。これらの強磁性金属粉末の表面に、後で述べる防錆剤、表面処理剤、分散剤、潤滑剤、帯電防止剤等をそれぞれの目的の為に分散に先立って溶剤中で含浸させて吸着させてもよい。

【0028】また、強磁性金属粉末として、その金属分は60重量%以上であり、そして金属分の70重量%以上が少なくとも1種類の強磁性金属粉末あるいは合金(例、Fe、Fe-Co、Fe-Co-Ni、Co、Ni、Fe-Ni、Co-Ni、Co-Ni-Fe、Fe-Al)であり、該金属分の40重量%以下、より好ましくは20重量%以下の範囲で他の成分(例、Al、Si、S、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Y、Mo、Rh、Pd、Ag、Sn、Sb、Te、Ba、Ta、W、Re、Au、Hg、Pb、Bi、La、Ce、Pr、Nd、B、P)を含むことのある合金や、窒化鉄や炭化鉄等を挙げることができる。特にこの中で金属鉄の強度を補うためにAl、Si、Crを単独乃至混合して表層に設けることが望ましい。また、上記強磁性金属粉末が少量の水酸化物または酸化物、アルカリ金属元素(Na、K等)、アルカリ土類金属元素(Mg、Ca、Sr)を含むものなどであってもよい。これらの

強磁性金属粉末の製造方法は既に公知であり、本発明で用いる強磁性金属粉末の代表例である強磁性金属粉末についてもこれら公知の方法に従って、製造することができる。

【0029】特に、本発明において、強磁性粉末として用いられる強磁性合金粉末の製造方法の例としては、下記の方法を挙げることができる。

(a) 複合有機酸塩（主としてシュウ酸塩）を水素などの還元性気体で還元する方法：

(b) 酸化鉄を水素などの還元性気体で還元してFeあるいはFe-Co粒子などを得る方法：

(c) 金属カルボニル化合物を熱分解する方法：

(d) 強磁性金属の水溶液に水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸塩あるいはヒドラジンなどの還元剤を添加して還元する方法：

(e) 水銀陰極を用い強磁性金属粉末を電解析出させたのち水銀と分離する方法：

(f) 金属を低圧の不活性気体中で蒸発させて微粉末を得る方法：

【0030】また本発明に使用する強磁性粉末としては、板状六方晶のバリウムフェライトも使用できる。バリウムフェライトの粒子サイズは約0.001~1ミクロンの直径で厚みが直径の1/2~1/20である。バリウムフェライトの比重は4~6 g/ccで、比表面積は1 m<sup>2</sup>/g~70 m<sup>2</sup>/gである。また、所望により、FeO<sub>x</sub> (X=1.33~1.50)、Co含有FeO<sub>x</sub>、等を使用することもできる。

【0031】本発明のバック層に使用できる非磁性粉末としては、例えば特開昭59-110038号公報に開示されているような、各種の粉末がある。即ち、カーボンブラック、グラファイト、二硫化タングステン、窒化ホウ素、二酸化ケイ素、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化鉄、二酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化カルシウム、リトポン、タルク、酸化第二スズ等が挙げられる。

【0032】これら、非磁性粉末の平均粒子径は、通常、0.005~5.0 μm、好ましくは0.010~2.0 μmの範囲で用いられる。

【0033】本発明において使用される結合剤の樹脂成分としては、従来公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂、電子線硬化型樹脂、紫外線硬化型樹脂、可視光線硬化型樹脂やこれらの混合物が使用される。

【0034】熱可塑性樹脂としては軟化温度が150℃以下、数平均分子量が10000~300000、重合度が約50~2000程度のもので、より好ましくは200~600程度であり、例えば塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル重合体、塩化ビニル酢酸ビニルビニルアルコール共重合体、塩化ビニル塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニルアクリロニトリル共重合体、アクリル酸エステルアクリロニトリル共重合体、アクリル酸エ

ステル塩化ビニリデン共重合体、アクリル酸エステルスチレン共重合体、メタクリル酸エステルアクリロニトリル共重合体、メタクリル酸エステル塩化ビニリデン共重合体、メタクリル酸エステルスチレン共重合体、ウレタンエラストマー、ナイロン-シリコン系樹脂、ニトロセルロース-ポリアミド樹脂、ポリフッ化ビニル、塩化ビニリデンアクリロニトリル共重合体、ブタジエンアクリロニトリル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、セルロース誘導体（セルロースアセテートブチレート、セルロースダイアセテート、セルローストリアセテート、セルロースプロピオネート、ニトロセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース、プロピルセルロース、メチルエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アセチルセルロース等）、スチレンブタジエン共重合体、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、クロロビニルエーテルアクリル酸エステル共重合体、アミノ樹脂、各種の合成ゴム系の熱可塑性樹脂及びこれらの混合物等が使用される。

【0035】熱硬化性樹脂又は反応型樹脂としては塗布液の状態では20000以下の分子量であり、塗布、乾燥後に加熱加湿することにより、縮合、付加等の反応により分子量は無限大のものとなる。又、これらの樹脂のなかで、樹脂が熱分解するまでの間に軟化又は溶融しないものが好ましい。具体的には例えばフェノール樹脂、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタンポリカーボネート樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、シリコン樹脂、アクリル系反応樹脂（電子線硬化樹脂）、エポキシ-ポリアミド樹脂、ニトロセルロースメラミン樹脂、高分子量ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、メタクリル酸塩共重合体とジイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートとの混合物、尿素ホルムアルデヒド樹脂、低分子量グリコール/高分子量ジオール/トリフェニルメタントリイソシアネートの混合物、ポリアミン樹脂、ポリイミン樹脂及びこれらの混合物等である。

【0036】これらの熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂は、官能基としてカルボン酸(COOM)、スルフィン酸、スルフェン酸、スルホン酸(SO<sub>3</sub>M)、リン酸(PO(OM)(OM))、ホスホン酸、硫酸(OSO<sub>3</sub>M)およびこれらのエステル基等の酸性基(Mは、H、アルカリ金属、アルカリ土類金属、炭化水素基)、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸またはリン酸エステル類、アルキルペタイン型等の両性類基、アミノ基、イミノ基、イミド基、アミド基等また、水酸基、アルコキシ基、チオール基、アルキルチオ基、ハロゲン基(F、Cl、Br、I)、シリル基、シロキサン基、エポキシ基、イソシアナト基、シアノ基、ニトリル基、オキシ基、アクリル基、フォスフィン基を通常1種以上6種以内含み、各々の官能基は樹



脂1gあたり $1 \times 10^{-6}$ 当量 $\sim 1 \times 10^{-2}$ 当量含む事が好ましい。

【0037】結合剤の硬化剤としては、特に制限はないが、通常はポリイソシアネート化合物が使用される。ポリイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1, 5-ジイソシアネート、o-トルイレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート類、又当該イソシアネート類とポリアルコールとの生成物、又イソシアネート類の縮合に依って生成した2~10量体のポリイソシアネート、またはトリイソシアネートとポリウレタンとの生成物で末端官能基がイソシアネートであるもの等を使用することができる。これらポリイソシアネート類の平均分子量は、100~20000のものが好適である。これらポリイソシアネート化合物の市販されている商品名としては、コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL（日本ポリウレタン（株）、タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、タケネート300S、タケネート500（武田薬品（株）製）、スミジュールT-80、スミジュール44S、スミジュールPF、スミジュールL、スミジュールN、デスモジュールL、デスモジュールIL、デスモジュールN、デスモジュールHL、デスモジュールT65、デスモジュール15、デスモジュールR、デスモジュールRF、デスモジュールSL、デスモジュールZ4273（住友バイエル社製）等があり、これらを単独若しくは硬化反応性の差を利用して二つ若しくはそれ以上の組み合わせによって使用することができる。

【0038】又、本発明においては、硬化反応を促進する目的で、水酸基（ブタンジオール、ヘキサジオール、分子量が1000~10000のポリウレタン、水等）、アミノ基（モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン等）を有する化合物や金属酸化物の触媒を併用する事も出来る。これらの水酸基やアミノ基を有する化合物は多官能である事が望ましい。

【0039】これらのポリイソシアネートはバック層、磁性層とも結合剤樹脂とポリイソシアネートの総量100重量部あたり2~70重量部で使用することが好ましく、より好ましくは5~50重量部である。これらの例示は、特開昭60-131622号公報、特開昭61-74138号公報等において示されている。

【0040】バック層の非磁性粉末と結合剤の混合割合は重量比で非磁性粉末100重量部に対して通常、結合剤8~400重量部、好ましくは10~80重量部の範囲で使用される。磁性層の強磁性粉末と結合剤との混合

割合は重量比で強磁性粉末100重量部に対して結合剤5~300重量部の範囲で使用される。

【0041】本発明に使用されるカーボンブラックとしてはゴム用ファーンズ、ゴム用サーマル、カラー用ブラック、アセチレンブラック等を用いることができる。これらカーボンブラックはテープの帯電防止、遮光剤、摩擦係数調節剤、耐久性向上を目的として使用される。これらカーボンブラックの米国における略称の具体例をしめすと、SAF、ISAF、IISAF、T、HAF、SPF、FF、FEF、HMF、GPF、APF、SRF、MPF、ECF、SCF、CF、FT、MT、HCC、HCF、MCF、LFF、RCF等があり、米国のASTM規格のD-1765-82aに分類されているものを使用することができる。本発明に使用されるこれらカーボンブラックの平均粒子サイズは5~1000nm（電子顕微鏡）、窒素吸着法比表面積は1~800m<sup>2</sup>/g、pHは4~11（JIS規格K-6221-1982法）、ジブチルフタレート（DBP）吸油量は1.0~800mL（ミリリットル）/100g（JIS規格K-6221-1982法）である。本発明に使用されるカーボンブラックのサイズは、磁性層および/またはバック層の表面電気抵抗を下げる目的で5~100nmのカーボンブラックを、また磁性層および/またはバック層の強度を制御するときに50~1000nmのカーボンブラックを使用することができる。また磁性層の表面粗さを制御する目的でスペーシングロス減少のための平滑化のためにより微粒子のカーボンブラック（100nm未満）を、磁性層および/またはバック層を粗面化して摩擦係数を下げる目的で粗粒子のカーボンブラック（100nm以上）を用いる。このようにカーボンブラックの種類と添加量は磁気記録媒体に要求される目的に応じて使い分けられる。

【0042】また、これらのカーボンブラックを、後述の分散剤などで表面処理したり、樹脂でグラフト化して使用してもよい。また、カーボンブラックを製造するときの炉の温度を2000℃以上で処理して表面の一部をグラファイト化したものも使用できる。また、特殊なカーボンブラックとして中空カーボンブラックを使用することもできる。

【0043】これらのカーボンブラックはバック層には、結合剤100重量部に対し通常、20~400重量部、好ましくは50~150重量部で用いることが望ましく、磁性層には、強磁性粉末100重量部に対して0.1~30重量部で用いることが望ましい。本発明に使用できるカーボンブラックは、例えば、『カーボンブラック便覧』、カーボンブラック協会編（昭和46年発行）を参考にすることができる。これらカーボンブラックの例示は米国特許4539257号明細書、同4614685号明細書、特開昭61-92424号公報、特開昭61-99927号公報等に記載されている。

【0044】本発明に使用される研磨剤は磁気記録媒体の耐久性やVTRのヘッドクリーニング効果を向上させるために用いられ、一般的に研磨作用もしくは琢磨作用

をもつ材料で、 $\alpha$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、 $\alpha$ 、 $\gamma$ -アルミナ、熔融アルミナ、炭化珪素、酸化クロム、酸化セリウム、コランダム、人造ダイヤモンド、 $\alpha$ -酸化鉄、ザクロ石、エメリー（主成分：コランダムと磁鉄鉱）、ガーネット、珪石、窒化珪素、窒化硼素、炭化モリブデン、炭化硼素、炭化タングステン、チタンカーバイド、クォーツ、トリポリ、珪藻土、ドロマイト等で、主としてモース硬度6以上、より好ましくはモース硬度8以上の材料が1内至4種迄の組合わせで使用される。これらの研磨剤は平均粒子サイズが0.005~5ミクロンの大きさのものが使用され、特に好ましくは0.01~2ミクロンである。これらの研磨剤は、バック層には、結合剤100重量部に対して0.01~5重量部、好ましくは0.1~3.0重量部で用いることが望ましい。磁性層には、強磁性粉末100重量部に対して0.01~20重量部の範囲で添加される。これらの具体例としては、住友化学（株）製のAKP1、AKP15、AKP20、AKP30、AKP50、AKP80、Hit50、Hit100等が挙げられる。これらについては特公昭52-28642号公報等に記載されている。

【0045】本発明に使用される粉末状潤滑剤としては、グラファイト、二硫化モリブデン、窒化硼素、弗化黒鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化珪素、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、二硫化タングステン等の無機微粉末、アクリルスチレン系樹脂微粉末、ベンゾグアナミン系樹脂微粉末、メラミン系樹脂微粉末、ポリオレフィン系樹脂微粉末、ポリエステル系樹脂微粉末、ポリアミド系樹脂微粉末、ポリイミド系樹脂微粉末、ポリ弗化エチレン系樹脂微粉末等の樹脂微粉末等がある。

【0046】また有機化合物系潤滑剤としては、シリコンオイル（ジアルキルポリシロキサン、ジアルコキシポリシロキサン、フェニルポリシロキサン、フルオロアルキルポリシロキサン（信越化学製KF96、KF69等）、脂肪酸変性シリコンオイル、フッ素アルコール、ポリオレフィン（ポリエチレンワックス、ポリプロピレン等）、ポリグリコール（エチレングリコール、ポリエチレンオキシドワックス等）、テトラフルオロエチレンオキシドワックス、ポリテトラフルオログリコール、パーフルオロアルキルエーテル、パーフルオロ脂肪酸、パーフルオロ脂肪酸エステル、パーフルオロアルキル硫酸エステル、パーフルオロアルキルスルホン酸エステル、パーフルオロアルキルベンゼンスルホン酸エステル、パーフルオロアルキルリン酸エステル等のフッ素や珪素を導入した化合物、アルキル硫酸エステル、アルキルスルホン酸エステル、アルキルホスホン酸トリエステル、アルキルホスホン酸モノエステル、アルキルホスホン酸ジエステル、アルキルリン酸エステル、琥珀酸エステル等の有機酸および有機酸エステル化合物、トリアザインドリジン、テトラアザインデン、ベンゾトリアゾール、ベンゾ

ジアゾール、EDTA等の窒素、硫黄を含む複素（ヘテロ）環化合物、炭素数10~40の一塩基性脂肪酸と炭素数2~40個の一価のアルコールもしくは二価のアルコール、三価のアルコール、四価のアルコール、六価のアルコールのいずれか1つもしくは2つ以上とから成る脂肪酸エステル類、炭素数10個以上の一塩基性脂肪酸と該脂肪酸の炭素数と合計して炭素数が11~70個と成る一価~六価のアルコールから成る脂肪酸エステル類、炭素数8~40の脂肪酸或いは脂肪酸アミド類、脂肪酸アルキルアミド類、脂肪酸アルコール類も使用できる。

【0047】これら化合物の具体的な例としては、カプリル酸ブチル、カプリル酸オクチル、ラウリン酸エチル、ラウリン酸ブチル、ラウリン酸オクチル、ミリスチン酸エチル、ミリスチン酸ブチル、ミリスチン酸オクチル、ミリスチン酸2エチルヘキシル、パルミチン酸エチル、パルミチン酸ブチル、パルミチン酸オクチル、パルミチン酸2エチルヘキシル、ステアリン酸エチル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸イソブチル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸2エチルヘキシル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸イソアミル、ステアリン酸2エチルペンチル、ステアリン酸2ヘキシルデシル、ステアリン酸イソトリデシル、ステアリン酸アミド、ステアリン酸アルキルアミド、ステアリン酸ブトキシエチル、アンヒドロソルビタンモノステアレート、アンヒドロソルビタンジステアレート、アンヒドロソルビタンテトラステアレート、オレイルオレート、オレイルアルコール、ラウリルアルコール、モンタンワックス、カルナウバワックス等が有り単独若しくは組合わせ使用出来る。

【0048】また本発明に使用される潤滑剤としては所謂潤滑油添加剤も単独若しくは組合わせで使用出来、防錆剤として知られている酸化防止剤（アルキルフェノール、ベンゾトリアジン、テトラアザインデン、スルファミド、グアニジン、核酸、ピリジン、アミン、ヒドロキノン、EDTA等の金属キレート剤）、錆止め剤（ナフテン酸、アルケニルコハク酸、燐酸、ジラウリルフォスフェート等）、油性剤（ナタネ油、ラウリルアルコール等）、極圧剤（ジベンジルスルフィド、トリクレジルフォスフェート、トリブチルホスファイト等）、清浄分散剤、粘度指数向上剤、流動点降下剤、泡どめ剤等がある。これらの潤滑剤はバック層、磁性層共に結合剤100重量部に対して総和で0.01~30重量部、特にバック層には好ましくは0.05~5重量部の範囲で添加される。

【0049】本発明に使用する分散剤、分散助剤としては、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、ステアロール酸、ベヘン酸、マレイン酸、フタル酸等の炭素数2~40個の



脂肪酸 ( $R_1$  COOH、 $R_1$  は炭素数1~39個のアルキル基、フェニル基、アラルキル基)、前記の脂肪酸のアルカリ金属 (Li、Na、K等) またはアルカリ土類金属 (Mg、Ca、Ba等)、 $NH_4^+$ 、Cu、Pb等から成る金属石鹸 (オレイン酸銅)、脂肪酸アミド; レシチン (大豆油レシチン) 等が使用される。この他に炭素数4~40の高級アルコール (ブタノール、オクチルアルコール、ミリスチルアルコール、ステアリルアルコール) 及びこれらの硫酸エステル、スルホン酸、フェニルスルホン酸、アルキルスルホン酸、スルホン酸エステル、10 燐酸モノエステル、燐酸ジエステル、燐酸トリエステル、アルキルホスホン酸、フェニルホスホン酸、アミン化合物等も使用可能である。また、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、スルホ琥珀酸、スルホ琥珀酸金属塩、スルホ琥珀酸エステル等も使用可能である。これらの分散剤は通常一種以上で用いられ、一種の分散剤はバック層、磁性層共に結合剤100重量部に対して0.005~20重量部の範囲、特にバック層には好ましくは0.01~2重量部の範囲で添加される。これら分散剤の使用法は、強磁性粉末や非磁性粉末の表面に予め被着させても良く、また分散途中で添加してもよい。このようなものは、例えば特公昭39-28369号公報、特公昭44-17945号公報、特公昭48-15001号公報、米国特許3387993号明細書、同3470021号明細書等に於いて示されている。

【0050】本発明に用いる防微剤としては、2-(4-チアゾリル)-ペンズイミダゾール、N-(フルオロジクロロメチルチオ)-フタルイミド、10, 10'-オキシビスフェノキシサルシン、2, 4, 5, 6-テトラクロロイソフタロニトリル、P-トリルジョードメチルスルホン、トリヨードアリルアルコール、ジヒドロアセト酸、フェニルオレイン酸水銀、酸化ビス(トリブチル錫)、サリチルアニライド等がある。

【0051】このようなものは、例えば「微生物災害と防止技術」1972年工学図書、「化学と工業」32, 904(1979)等に於いて示されている。本発明に用いるカーボンブラック以外の帯電防止剤としてはグラファイト、変性グラファイト、カーボンブラックグラフトポリマー、酸化錫-酸化アンチモン、酸化錫、酸化チタン-酸化錫-酸化アンチモン、等の導電性粉末; サポニン等の天然界面活性剤; アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、多価アルコール、多価アルコールエステル、アルキルフェノールEO付加体等のノニオン界面活性剤; 高級アルキルアミン類、環状アミン、ヒダントイン誘導体、アミドアミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ピリジンその他の複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類、等のカチオン界面活性剤; カルボン酸、スルホン酸、ホスホン酸、10 燐酸、硫酸エステル基、ホスホン酸エステル、燐酸エス

テル基などの酸性基を含むアニオン界面活性剤; アミノ酸類; アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類、アルキルベタイン型等の両性界面活性剤等が使用される。これらの界面活性剤は単独または混合して添加しても良い。これら帯電防止剤は、バック層には、結合剤100重量部当たり0.01~30重量部、好ましくは0.1~5重量部の範囲であり、磁性層には、強磁性粉末100重量部当たり0.01~10重量部である。これらは帯電防止剤として用いられるものであるが、時としてそのほかの目的、例えば分散、磁気特性の改良、潤滑性の改良、塗布助剤、湿潤剤、硬化促進剤、分散促進剤として適用される場合もある。

【0052】バック層の形成は、通常の方法に従って行うことができる。例えば、上記非磁性粉末および樹脂成分ならびに必要なに応じて配合される研磨剤および硬化剤などのバック層形成成分を溶剤とともに混練分散してバック層塗料を調製し、このバック層塗料を非磁性支持体上に塗布する方法を利用できる。磁性塗料の形成は、基本的には上記バック層塗料において非磁性粉末に代えて強磁性粉末を使用することにより調製できる。

【0053】バック層塗料および磁性塗料の分散、混練、塗布の際に使用する有機溶媒としては、任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン、テトラヒドロフラン等のケトン系; メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサノールなどのアルコール系; 酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコールモノエチルエーテル等のエステル系; ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル系; ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼン、スチレンなどのタール系 (芳香族炭化水素); メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロロヒドリン、ジクロロベンゼン等の塩素化炭化水素、N, N-ジメチルホルムアルデヒド、ヘキサン等のものが使用できる。これらの溶媒は通常任意の比率で2種以上で用い10 る。また1重量%以下の量で微量の不純物 (その溶媒自身の重合物、水分、原料成分等) を含んでもよい。これらの溶剤は磁性層形成塗料、バック層形成塗料、あるいは下塗液の合計固形分100重量部に対して100~20000重量部で用いられる。好ましい磁性層形成塗料の固形分率は10~40重量%である。また、バック層形成塗料の好ましい固形分率は5~20重量%である。有機溶媒の代わりに水系溶媒 (水、アルコール、アセトン等) を使用することもできる。

【0054】分散、混練の方法には特に制限はなく、また各成分の添加順序 (樹脂、粉体、潤滑剤、溶媒等)、

分散・混練中の添加位置、分散温度（0～80℃）などは適宜設定することができる。磁性層形成塗料およびバック層形成塗料の調製には、通常の混練機、例えば、二本ロールミル、三本ロールミル、ボールミル、ペブルミル、トロンミル、サンドグライNDER、ゼグバリ（Szegvari）、アトライター、高速インペラー、分散機、高速ストーンミル、高速度衝撃ミル、ディスパー、ニーダー、高速ミキサー、リボンブレンダー、コニーダー、インテンシブミキサー、タンブラー、ブレンダー、ディスパーザー、ホモジナイザー、単軸スクリー押し出し機、二軸スクリー押し出し機、及び超音波分散機などを用いることができる。通常分散・混練にはこれらの分散・混練機を複数備え、連続的に処理を行う。混練分散に関する技術の詳細は、T. C. PATTON著（デー・シー・パットン）“Paint Flow and Pigment Dispersion”（ペイント フロー アンド ピグメント ディスパーション）1964年John Wiley & Sons社発行（ジョン ウィリー アンド サンズ）や田中 信一著「工業材料」25巻37（1977）などや当該書籍の引用文献に記載されている。これら分散・混練の補助材料として分散・混練を効率よく進めるため、球相当径で10cmφ～0.05mmφの径のスチールボール、スチールビーズ、セラミックビーズ、ガラスビーズ、有機ポリマービーズを用いることができる。またこれら材料は球形に限らない。また、米国特許第2581414号及び同第2855156号などの明細書にも記載がある。本発明においても上記の書籍や当該書籍の引用文献などに記載された方法に準じて混練分散を行い磁性塗料およびバック層塗料を調製することができる。

【0055】支持体上へ前記の磁性塗料ならびにバック層塗料を塗布する方法としては、塗布液の粘度を1～20000センチストークス（25℃）に調製し、エアードクターコート、ブレードコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビアコート、キスコート、キャストコート、スプレイコート、ロッドコート、正回転ロールコート、カーテンコート、バーコート、押し出しコート、スピンコート等が利用出来、その他の方法も可能であり、これらの具体的説明は浅倉書店発行の「コーティング工業」253頁～277頁（昭和46.3.20.発行）に詳細に記載されている。

【0056】これら塗布液の塗布の順番は任意に選択でき、また所望の液の塗布の前に下塗り層あるいは支持体との密着力向上のためにコロナ放電処理等をしても良い。また磁性層もしくはバック層を多層で構成したいときは、同時多層塗布、逐次多層塗布等を行ってもよい。これらは、例えば、特開昭57-123532号公報、特公昭62-37451号公報等示されている。

【0057】このような方法により、支持体上に約1～200μmほどで塗布された磁性塗料は必要により層中

の強磁性粉末を直ちに20℃～130℃で多段階で乾燥しながら500～5000G程で所望の方向（垂直、長手、幅、ランダム、斜め等）へ配向させる処理、すなわち磁場配向処理を施した後、形成した磁性層を0.1～30μm厚みに乾燥する。このときの支持体の搬送速度は、通常10m/分～900m/分で行われ、複数の乾燥ゾーンで乾燥温度を20℃～130℃で制御し塗布膜の残留溶剤量を0.1～40mg/（1/2吋）/m<sup>2</sup>とする。

【0058】また、このようにして乾燥された後、塗布層（バック層及び磁性層を含む）に必要によりカレンダー処理を行う。カレンダー処理には、例えばスーパーカレンダーロールなどが利用される。カレンダー処理を行うことにより、乾燥時の溶剤の除去によって生じた空孔が減少し磁性層中の強磁性粉末の充填率が向上するので、電磁変換特性の高い磁気記録媒体を得ることができる。

【0059】前記のカレンダー処理された段階では、結合剤の形成成分として硬化剤を使用した場合、塗布層に含まれる硬化剤のうち、通常90重量%以上が未反応の状態で塗布層に含有されているので、硬化処理を行って、少なくとも硬化剤の50重量%（特に好ましくは80重量%以上）を反応させた後に、その次の処理を行うことが望ましい。硬化処理には、加熱硬化処理と電子線硬化処理とがあり、本発明においては、いずれの方法であっても利用することができる。この硬化処理によりカレンダー処理された塗布層に含有される未反応の硬化剤が、例えば塩化ビニル系共重合体およびポリウレタン系樹脂のような樹脂成分と三次元網状の架橋構造を形成するように反応する。加熱処理の工程自体は既に公知であり、本発明においてもこれらの方法に準じて加熱処理を行うことができる。例えば、加熱処理は、加熱時間を通常40℃以上（好ましくは50～80℃の範囲内）、加熱時間を通常20時間以上（好ましくは24時間～7日間）に設定して行われる。また、電子線照射による硬化処理の工程自体も既に公知であり、本発明においてもこれらの方法に準じて硬化処理を行うことができる。

【0060】また、カレンダー処理時の線圧は、通常、50～800Kg/cm、好ましくは100～600Kg/cm、更に好ましくは200～500Kg/cmである。

【0061】本発明においては、このように作成した磁気記録媒体をスリッター等の通常の裁断機等を使用して所望の形状に裁断した後、プラスチックや金属のリールに巻き取る。本発明においては、こうして作成した磁性層の表面、または磁性層の表面およびバック層の表面を、巻き取る直前ないしそれ以前の工程において磁気記録媒体の磁性層、バック層等を研磨テープによりバーニッシュ処理を行ってもよい。これらは、例えば、特開昭63-259830号公報等に開示されている。

10

20

30

40

50

【0062】また、磁気記録媒体の拭き取り処理は、磁気記録媒体表面の汚れや余分な潤滑剤を除去する目的で不織布などで磁性層面、バック層面等をワイピングすることにより行う。このようなワイピングの材料としては、例えば日本バイリーン製の各種バイリーンや東レ製のトレシー、エクセーナやクラレ製のクラレWRPシリーズ、また不織布としてナイロン製不織布、ポリエステル製不織布、レーヨン製不織布、アクリロニトリル製不織布、混紡不織布等も使用できる。その他、ティッシュペーパー、キムワイプ等も使用できる。これらは、特開平1-201824号公報等に記載されている。この拭き取り処理によって、磁性層および/またはバック層の付着物および有機物質の除去が完全に行われることになり、ドロップアウトあるいは目詰まり発生頻度が低下する。

【0063】これらの製造方法は強磁性粉末、非磁性粉末等の粉体の予備処理・表面処理、混練・分散、塗布・配向・乾燥、カレンダー処理、硬化処理（熱処理、放射線照射（EB）処理）、裁断、パーニッシュ処理、拭き取り処理および巻き取りの工程を連続して行う事が望ましい。また特公昭41-13181号公報にしめされる方法はこの分野における基本的、かつ重要な技術と考えられている。但し、処理を行う順序は、上記順序に限定するものではない。

\*

#### 磁性塗料組成物

##### 【I】強磁性金属粉末

100部

(Fe金属粉末で、Feに対してCoが2.2原子%、Alが1.0原子%含有、

長軸長: 0.08  $\mu\text{m}$ 、比表面積 (SBET) : 57  $\text{m}^2/\text{g}$ )

磷酸エステル (フェニルフォスホン酸) 2部

塩化ビニル共重合体樹脂 9.5部

(日本ゼオン (株) 製: MR110)

ポリウレタン樹脂 (東洋紡社製: UR8600) 5部

パルミチン酸2エチルヘキシル 0.6部

シクロヘキサノン 60部

メチルエチルケトン 80部

##### 【II】分散物1

カーボンブラック 1部

(三菱化成製: #3250B)

ポリウレタン樹脂 (東洋紡社製: UR8600) 1部

メチルエチルケトン 10部

##### 分散物2

研磨材 13部

(住友化学 (株) 製: HIT55 [ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ])

塩化ビニル共重合体樹脂 1部

(日本ゼオン (株) 製: MR110)

シクロヘキサノン 60部

メチルエチルケトン 40部

##### 【III】ポリイソシアネート

4部

(日本ポリウレタン社製: コロネート3040)

ステアリン酸アミド 0.5部

\* 【0064】本発明に使用される強磁性粉末または非磁性粉末、結合剤、添加剤（潤滑剤、分散剤、帯電防止剤、表面処理剤、カーボンブラック、研磨材、遮光剤、酸化防止剤、防黴剤等）、溶剤及び支持体或いは磁気記録媒体の製法等は特公昭56-26890号公報等に記載されているものも参考にできる。

##### 【0065】

【実施例】以下に本発明を実施例により更に具体的に説明する。ここに示す成分、割合、操作順序等は本発明の精神から逸脱しない範囲において変更しうるものであることは本業界に携わるものにとっては容易に理解されることである。従って、本発明は下記の実施例に制限されるべきではない。尚、実施例及び比較例中の部は重量部をしめす。

【0066】【実施例1】下記磁性塗料組成物の【I】をニーダーに入れ充分混練した後、【II】を追加投入し、充分混練し、塗布前に【III】を入れ混合分散して磁性塗料を作成した。得られた磁性塗料の粘度を調整した後、厚さ7  $\mu\text{m}$ の非磁性支持体のポリエチレンナフタレート（長手方向のヤング率650  $\text{Kg}/\text{mm}^2$ 、幅方向のヤング率850  $\text{Kg}/\text{mm}^2$ ）上に乾燥膜厚3  $\mu\text{m}$ になるように塗布した。

##### 【0067】

19

パルミチン酸  
ステアリン酸ブトキシエチル  
メチルエチルケトン  
トルエン

20

0.5部  
0.5部  
50部  
30部

この磁性塗料を塗布した非磁性支持体を、磁性塗料が未乾燥の状態では磁場配向処理、乾燥を行い、引き続き下記のバック層塗料組成物〔I〕に塗布直前に同〔II〕を加\*

\*えて、磁性塗料が塗布された支持体の裏面に乾燥厚みが0.6 $\mu$ mに成るように塗布した。  
【0068】

## バック層塗料組成物

## 〔I〕カーボンブラック

97部

(キャボット社製:BP800)

## カーボンブラック

3部

(カンカルブ社製:MTCI)

 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

0.1部

(住友化学(株)製:HIT55)

ステアリン酸2エチルヘキシル

0.5部

オレイン酸銅

0.1部

塩化ビニル共重合体樹脂

50部

(日本ゼオン(株)製:MR110)

ポリウレタン樹脂

40部

(東洋紡社製:UR8300)

シクロヘキサノン

200部

メチルエチルケトン

300部

## 〔II〕ポリイソシアネート

20部

(日本ポリウレタン(株)製:コロネート3040)

メチルエチルケトン

3500部

トルエン

200部

シリコーン化合物

0.1部

(信越化学(株)製:KF69)

さらに、乾燥後、引き続きカレンダー処理を温度90℃、線圧350Kg/cm、速度200m/minで5回行い、非磁性支持体と磁性層およびバック層からなる積層体を作成した。

※【0069】この積層体を60℃で24時間加熱処理を行い積層体中に含有されるポリイソシアネート化合物を硬化させた後、下記のスリット条件で1/2吋幅にスリットした。

スリット速度

400m/分

噛み合い深さ

0.5mm

周速比

1.05

スリット後、研磨テープ(富士写真フイルム(株)製:K10000)で磁性層表面のパーニッシュ処理を行った後、ワイピング材(クラレ(株)製:WRP736)を用いて拭き取り処理を施して、1/2吋ビデオテープを作成した。

【0070】【実施例2】実施例1において、非磁性支持体として長手方向のヤング率が500Kg/mm<sup>2</sup>、幅方向のヤング率が1100Kg/mm<sup>2</sup>であるものに変えて、スリット速度を500m/分に変えた以外は、実施例1と同様にしてビデオテープを作成した。

【0071】【実施例3】実施例1において、非磁性支持体として長手方向のヤング率が450Kg/mm<sup>2</sup>、幅方向のヤング率が1400Kg/mm<sup>2</sup>であるものに変えて、スリット速度を600m/分に変えた以外は、実施例1と同様にしてビデオテープを作成した。

【0072】【実施例4】実施例2において、スリット速度を600m/分に変えた以外は、実施例2と同様にしてビデオテープを作成した。

【比較例1】実施例1において、非磁性支持体として長手方向のヤング率が750Kg/mm<sup>2</sup>、幅方向のヤング率が700Kg/mm<sup>2</sup>であるものに変えた以外は、実施例1と同様にしてビデオテープを作成した。

【0073】上記得られた各試料を以下により評価し、表1にその結果を示した。

## 【評価方法】

バック層の凸量:テープを幅方向にレーザーナイフで切断し、その断面を5000倍の電子顕微鏡で観察し測定した。

【0074】非磁性支持体(ベース)、バック層のヤング率:引っ張り試験機にて測定した。表1の各ヤング率

は幅方向のものを示した。バック層のヤング率は、磁気テープ全体のヤング率を先ず測定し、次いでバック層のみを剥離した後の磁気テープのヤング率を測定し、これらのヤング率の差によって求める。尚、バック層厚を2  $\mu$  mにすることにより、より精度の高い値が得られる。

【0075】バック層削れ：初期値は、D5-VTRで記録再生した後、目視にてガイドの汚れを判断した。繰り返しは、記録し再生100パス後のガイドのよごれを目視で観察した。

○：VTR内のガイドフランジ付近に全く粉付着が無い。

△：VTR内のガイドフランジ付近に多少粉付着が見られる。

【0076】×：VTR内のガイドフランジ付近に大量に粉付着が見られる。

エッジ折れ：初期値は、D5-VTRで記録再生した後、目視にてテープエッジの折れの有無を判断した。繰り返しは、記録し再生100パス後のテープエッジの折れの有無を目視で観察した。

【0077】

○：テープエッジを走査型電子顕微鏡で2000倍に拡大

\*大して観察し殆ど擦れた跡が見られない。

△：擦れた状態が見られるが端部のバック層は欠落していない状態。

×：バック層端部が擦られて欠落した状態。

バック層のRa：デジタルオプチカルプロフィメーター(WYKO社製)による光干渉法により、カットオフ0.25mmの条件で中心線平均粗さRaとして求めた。

【0078】出力：D5-VTR(松下電器社製)を用いて33.4MHzの信号を記録し、再生した。基準テープ(実施例1)に記録した33.4MHzの再生出力を0dBとした時のテープの相対的な再生出力を測定した。

○：再生出力が0dB以上

△：再生出力が0dB未満で-0.5dB以上

×：再生出力が-0.5dB未満

ドロップアウト：D5-VTRにて0.2  $\mu$  sec以上の出力低下数をドロップアウトカウンターで測定した。

【0079】

【表1】

	バック層 凸量 ( $\mu$ m)	ベースヤ ング率 (Kg/mm <sup>2</sup> )	バック層 のRa (nm)	バックヤ ング率 (Kg/mm <sup>2</sup> )	バック層 削れ (初期/ 繰返)	出力 33.4MHz	エッジ折 れ(初期/ 繰返)	ドロップ アウト
実施例1	-0.3	850	5.5	650	○/○	○	○/○	150
実施例2	-0.1	1100	7.5	680	○/△	○	○/○	300
実施例3	-0.1	1400	5.2	640	○/△	○	○/○	230
実施例4	-0.2	1100	4.9	700	○/○	○	○/○	130
比較例1	+0.2	850	5.3	620	×/×	○	○/○	3500

【0080】本発明の磁気記録媒体は、表1から明らかのように、バック層端面の飛び出しがないもの、即ち凸量がマイナスもしくは0のもので、かつバック層ヤング率が600Kg/mm<sup>2</sup>以上の実施例は、バック層削れおよびエッジ折れがなく、かつ出力が高いことがわかる。一方、凸量がプラスの比較例1は、バック層削れが改善されない。

【0081】

【発明の効果】本発明は、バック層の端面形状およびバック層の幅方向のヤング率を特定することにより、バック層の削れがなく、走行耐久性に優れ、かつ高出力の磁気記録媒体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

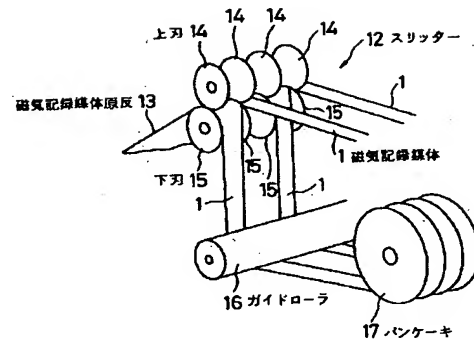
【図1】磁気記録媒体の裁断によりえられた断面を拡大し模式的に示した図である。

【図2】磁気記録媒体を裁断するためのスリッターを示す図である。

【符号の説明】

- 1 磁気記録媒体
- 2 磁性層
- 3 バック層
- 4 非磁性支持体
- 5 バック層端面
- 6 最大凸部の頂点
- 7 基準線
- 8 平行線
- 9 凸量
- 10 凸部
- 11 中心線
- 12 スリッター
- 13 磁気記録媒体原反
- 14 上刃
- 15 下刃
- 16 ガイドローラ
- 17 バンケーキ

【図2】



(72)発明者 小林 信行  
神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富  
士写真フイルム株式会社内